

PAT-NO: JP409055210A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09055210 A

TITLE: POSITIVE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS  
ELECTROLYTIC  
SECONDARY BATTERY USING THE SAME

PUBN-DATE: February 25, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAURA, KIYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SONY CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP07206083

APPL-DATE: August 11, 1995

INT-CL (IPC): H01M004/58, H01M004/02 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive active material in which capacity is high, cost is low, and an increase with passage of time in interface polarization resistance is small, and realize a nonaqueous electrolytic secondary battery with small internal resistance and high charge energy efficiency by using the positive active material.

SOLUTION: The surface of a nickel-containing, lithium-containing compound oxide is covered with a compound containing either one of Co, Al, and Mn. As the compound for covering the surfaces of the compound oxide particles, a metal alcoxide containing either one of Co, Al, and Mn is practically listed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-55210

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-206083	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成7年(1995)8月11日	(72) 発明者	山浦 潔 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量、安価であるとともに界面分極抵抗の経時的な増加が小さい正極活物質を提供する。また、そのような正極活物質を用いることで、内部抵抗が小さく、充電エネルギーが効率良く使用される非水電解質二次電池を実現する。

【解決手段】 Niを含有するリチウム含有複合酸化物の表面を、Co, Al, Mnのいずれかを含有する化合物によって被覆処理する。この複合酸化物粒子表面を被覆処理する化合物としては、具体的にはCo, Al, Mnのいずれかを含有する金属アルコキシドが挙げられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (但し、MはAl, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P, Bから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $x$ は $0 < x \leq 1$ 、 $y$ は $0 \leq y < 1$ である)で表される複合酸化物粒子の表面を、Co, Al, Mnの少なくともいずれかを含有する化合物によって被覆処理してなることを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 複合酸化物粒子の表面を被覆処理する化合物は、Co, Al, Mnのいずれかを含有する金属アルコキシドであることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 複合酸化物粒子の表面における $z/(x+z)$  (但し、 $x$ はNiの原子組成比であり、 $z$ はCo, Al, Mnの原子組成比の合計である)を $D$  (s)、複合酸化物粒子全体における $z/(x+z)$ を $D$  (b)としたときに、 $D$  (s)  $>$   $D$  (b)なる条件を満たすことを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項4】 複合酸化物粒子の表面を被覆処理する化合物は、Coを含有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項5】  $D$  (s)が、 $1 \geq D$  (s)  $>$  0.3であることを特徴とする請求項4記載の正極活物質。

【請求項6】  $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (但し、MはAl, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P, Bから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $x$ は $0 < x \leq 1$ 、 $y$ は $0 \leq y < 1$ である)で表され、表面がCo, Al, Mnの少なくともいずれかを含有する化合物によって被覆処理された複合酸化物粒子を正極活物質として用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池等で用いられる正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、種々の電子機器の飛躍的進歩に伴い、長時間安定にかつ経済的に使用できるポータブル電源として、二次電池の研究が進められている。

【0003】代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等を挙げることができる。このうちリチウム二次電池は、従来の他の二次電池に比べて高出力、高エネルギー密度を達成できることから活発に研究がなされ、種々の構成で提案がなされている。また、既に実用に供されているものもある。

【0004】たとえば、リチウム二次電池の負極としては、一般に、リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料、金属リチウムまたはリチウム合金が使用される。リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料としては、リチウムをドーブした導電性高分子もしくは層状化合物(炭素材

料、金属酸化物等)などが提案されている。

【0005】一方、正極を構成する正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、特定のポリマーが使用できる。具体的には、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のリチウムを含有しない化合物や、 $\text{LiMO}_2$  (但し、MはCo, Ni, Mn, Fe等である)のようにリチウムを含有している複合酸化物が挙げられる。なかでも、Niを含むリチウム含有複合酸化物は、容量が大きく、比較的安価であることから期待されている。なお、これらの化合物は単独使用の他、複数種を混合して使用することもできる。

【0006】また、負極と正極の間に介在させるセパレータとしては、ポリプロピレン等の高分子フィルムが使用される。この場合、リチウムイオンの伝導度とエネルギー密度の点から、高分子フィルムは可能な限り薄くすることが必要とされ、実用的には $50\mu\text{m}$ 以下である。

【0007】そして、電解液としては、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒を主体とする非水溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を電解質として溶解させたものが使用されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、一般に、電池では、その内部抵抗によって内在するエネルギーの一部が消費される。したがって、充電したエネルギーを効率よく使用するためには、内部抵抗は低ければ低いほど望ましいと言える。

【0009】電池の内部抵抗は、主に活物質内の抵抗と、活物質粒子と電解液との界面に発生する抵抗(以下、界面分極抵抗と称する)とに由来し、これらの抵抗を合わせたものが電池全体の内部抵抗に相当する。

【0010】ここで、先に正極活物質として例示したリチウム含有複合酸化物では、この界面分極抵抗が経時的に増加するといった現象が見られる。なかでもNiを含有するリチウム含有複合酸化物は、容量が大きく比較的安価であるといった長所を有するものの、 $\text{LiCoO}_2$ 等に比べてこの界面抵抗の経時的増加が比較的大きい傾向が短所の一つになっている。

【0011】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、界面分極抵抗の経時的な増加が少ない正極活物質を提供することを目的とする。また、そのような正極活物質を用いることで、内部抵抗が小さく充電エネルギーが効率良く使用される非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、Niを含有するリチウム含有複合酸化物の表面近傍で、固体状態としてCo, AlまたはMnのいずれかをNiに対して高濃度に存在せしめるようにすると、この複合酸化物における経時的な界面分極抵抗の増加が抑えられるとの知見

を得るに至った。

【0013】本発明の正極活物質は、このような知見に基づいて完成されたものであって、 $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (但し、MはAl, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P, Bから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $x$ は $0 < x \leq 1$ 、 $y$ は $0 \leq y < 1$ である)で表される複合酸化物粒子の表面を、Co, Al, Mnの少なくともいずれかを含有する化合物によって被覆処理してなっている。

【0014】この複合酸化物粒子表面を被覆するために使用する化合物としては、具体的にはCo, Al, Mnのいずれかを含有する金属アルコキシド等が挙げられる。なお、被覆処理に用いる化合物としてはCoを含有する化合物が好適である。

【0015】複合酸化物粒子表面を、これら化合物によって被覆処理すると、粒子表面にCo, Al, Mnを含有する化合物が付着したかたちになり、複合酸化物粒子の表面における $z/(x+z)$  (但し、 $x$ はNiの原子組成比であり、 $z$ はCo, Al, Mnの原子組成比の合計である。ここではこの値を $D(s)$ とする)が、複合酸化物粒子全体における $z/(x+z)$  (ここではこの値を $D(b)$ とする)よりも大なる値となる。なお、特に、処理用の化合物としてCoを含有するものを用いる場合には、 $D(s)$ は $1 \geq D(s) > 0.3$ であるのが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0017】本発明の正極活物質は、 $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (但し、MはAl, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P, Bから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 $x$ は $0 < x \leq 1$ 、 $y$ は $0 \leq y < 1$ である)で表される複合酸化物粒子の表面が、Co, Al, Mnの少なくともいずれかを含有する化合物によって被覆処理されてなっている。すなわち、上記正極活物質は、Niを含有するリチウム複合酸化物粒子表面に、Co, AlまたはMnを含有する化合物が付着し、これによって粒子が表面改質されたかたちになっている。

【0018】このような表面改質が施された複合酸化物粒子では、表面にCo, AlまたはMnを含有する化合物が付着した分、表面においてNiの占める割合が減少している。このNiの占める割合が減少したことで、界面分極抵抗の経時的増加が抑えられる。したがって、高容量、安価であるといったNiを含有する複合酸化物粒子の長所を備えながら、しかも電池の内部抵抗を増大させず、正極活物質として優れた特性が得られる。

【0019】処理用の化合物としては、例えばCo, AlまたはMnの金属アルコキシド等が挙げられる。このうち、例えばCoアルコキシドによって複合酸化物粒子の表面改質を行うには、Coアルコキシドを溶解した表

面処理液に、被処理体となる複合酸化物粒子を投入、攪はん後、1日程度保存する。保存中に、複合酸化物粒子表面には $-\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ の結合が生成し、Co濃度の高い層が形成される。保存後、上澄液を捨て、残存粒子を溶媒で数回洗浄する。そして、この粒子を、乾燥することによって表面改質された複合酸化物粒子が得られる。Alアルコキシド、Mnアルコキシドによる表面改質もこれに準じて行われる。

【0020】また、処理用の化合物としては、Liを含んだもの、すなわちLiとMn, AlあるいはCoの複合化合物であっても良い。

【0021】なお、処理用の化合物としてはCoを含有するものを用いるのが望ましい。AlあるいはMnでは、複合酸化物粒子に固溶した場合に電池の容量を若干減少させる方向に働くが、Coの場合には電池の容量をほとんど減少させないからである。

【0022】このようにして表面改質が行われた複合酸化物粒子では、Co, AlあるいはMnの濃度が、粒子全体よりも粒子表面において大きくなる。すなわち、表面における $z/(x+z)$  (但し、 $x$ はNiの原子組成比であり、 $z$ はCo, Al, Mnの原子組成比の合計である)を $D(s)$ 、粒子全体における $z/(x+z)$ を $D(b)$ としたときに、 $D(s)$ の値が $D(b)$ の値よりも大なる値になる。なお、特に、処理用の化合物としてCoを含有するものを用いる場合には、 $D(s)$ の値は $1 \geq D(s) > 0.3$ であるのが望ましい。 $D(s)$ が0.3以下である場合には、複合酸化物粒子の界面抵抗の経時的増加を十分に低めることができない。

【0023】なお、この $D(s)$ 、 $D(b)$ はそれぞれ以下のようにして求められる値である。

【0024】 $D(s)$ の測定：0.1M HCl水溶液を50cc秤量し、常温下でこのHCl水溶液に粉体500mgを投入し、室温23℃下、5分間浸漬する。これにより、粉体の表面が酸によって溶解される。次に、HCl水溶液から溶解せずに残存した残査粉末を除去する。そして、上澄液として残ったHCl水溶液のみをICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy)で分析し、溶液中に存在するNiと、Co, AlまたはMnの量比を測定し、その測定量に基づいて $z/(x+z)$ を算出する。

【0025】 $D(b)$ の測定：1M HCl水溶液に、粉体500mgを投入し、粉体全体を溶解させる。そして、粉体を溶解させたHCl水溶液をICP-AESで分析し、溶液中に存在するNiと、Co, AlまたはMnの量比を測定し、その測定量に基づいて $z/(x+z)$ を算出する。

【0026】以上のような表面改質が施された複合酸化物粒子は、非水電解質二次電池の正極に用いられる。

【0027】上記複合酸化物粒子で正極を形成するに

は、この複合酸化物粒子と導電剤及結着剤を混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を所望の電極形状に圧縮成型する。ここで、導電剤や結着剤は、この種の電池で通常用いられているものがいずれも使用可能である。

【0028】また、上記正極と組み合わせて用いられる負極及び非水電解液も、やはりこの種の電池で用いられているものであって良い。

【0029】例えば負極の活物質としては、金属リチウムまたはリチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金の他、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料が使用される。リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。

【0030】このような炭素質材料やポリマーで負極を形成するには、これら材料と結着剤を混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を所望の電極形状に圧縮成型する。

【0031】一方、非水電解液の非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧に安定な点から、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。なお、これら非水溶媒はそれぞれ単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用しても構わない。

【0032】非水溶媒に溶解させる電解質塩としては、\*

\*  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  等を使用でき、このうち特に  $\text{LiPF}_6$  や  $\text{LiBF}_4$  を使用することが好ましい。

【0033】なお、この電池では、非水電解液の代わりに固体電解質を用いるようにしても良い。

【0034】また、電池の形状は特に限定されず、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々に形状にすることができる。

10 【0035】

【実施例】以下、本発明の実施例を実験結果に基づいて説明する。

【0036】実施例1

次のようにして正極活物質を生成した。

【0037】まず、以下に示す複合酸化物粒子及び表面処理液を用意した。

【0038】複合酸化物粒子（被処理体）： $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  及び  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.8:0.2$  (mol比) となるように混合し、大気中、温度  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  で10時間加熱処理すること

で得られた  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  粉末  
表面処理液： $\text{Co}$  イソプロポキシド [ $\text{Co}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ] を、 $1\text{g}$  ( $5.6 \times 10^{-3}\text{mol}$  相当量) 秤り取り、2-エトキシエタノール ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )  $100\text{cc}$  に溶解した  $\text{Co}$  アルコキシド溶液窒素雰囲気下、上記表面処理液に複合酸化物粒子  $2\text{g}$  を投入し、混合攪はんした後、24時間常温で保存した。保存後、上澄液を捨て、残存粒子を2-エトキシエタノールで数回洗浄した。そして、この粒子を、乾燥後、大気中で  $300 \sim 800^\circ\text{C}$  の温度にて加熱することによって表面改質された複合酸化物粒子（正極活物質）を得た。

【0039】なお、未処理の複合酸化物粒子と表面処理が施された複合酸化物粒子について、 $0.1\text{MHC1}$  あるいは  $1\text{MHC1}$  の溶解試験によって  $D(s)$ ,  $D(b)$  を測定した。その結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

	$D(s)$	$D(b)$
処理済複合酸化物粒子	0.34	0.25
未処理複合酸化物粒子	0.26	0.25

【0041】表1に示すように、表面処理が施された複合酸化物粒子は、未処理の複合酸化物粒子よりも  $D(s)$  の値が増加している。このことから、この表面処理によって複合酸化物粒子表面の  $\text{Co}$  濃度が増加したことが確認された。

※【0042】次に、以上のようにして表面改質がなされた複合酸化物粒子を正極活物質としてコイン型電池を作製した。

【0043】上記複合酸化物粒子90重量部にグラファイト7重量部及びフッ素系高分子バインダー3重量部を

加え、ジメチルホルムアミド (DMF) とともに混合することで正極合剤を調製した。この正極合剤を十分乾燥することで溶媒であるDMFを完全に揮発させた後、その約60mgを秤り取り、加圧成型することで、表面積約2cm<sup>2</sup>の円盤状の正極電極を作製した。

【0044】一方、負極は、Li圧延金属を円盤状に打ち抜くことで作製した。

【0045】なお、この負極のLi量は正極の最大充電能力の数100倍であり、正極の電気化学的性能を制限するものではない。

【0046】以上のようにして作製された正極、負極をそれぞれ正極缶、負極缶に収納し、セパレータを間に挟んで積層した。そして、缶内にLiPF<sub>6</sub>をプロピレンカーボネート (PC) に溶解させた電解液を注入し、正極缶及び負極缶をガスケットを介してかしめ密閉することでコイン型電池を作製した。そして、この電池について、充放電電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>なる条件でOCV (開回路電圧) が4.2Vになるまで充電した。

#### 【0047】実施例2

複合酸化物粒子の表面処理液に溶解する金属アルコキシドとしてAl (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を使用したこと以外は実施例1と同様にして正極活物質を生成し、コイン型電池を作製した。そして、この電池について、充放電電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>なる条件でOCV (開回路電圧) が4.2Vになるまで充電した。

#### 【0048】実施例3

複合酸化物粒子の表面処理液に溶解する金属アルコキシドとしてMn (O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>を使用したこと以外は実施例1と同様にして正極活物質を生成し、コイン型電池を作製した。そして、この電池について、充放電電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>なる条件でOCV (開回路電圧) が4.2Vになるまで充電した。

#### 【0049】比較例1

表面処理を施していない複合酸化物粒子をそのまま正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。そして、この電池について、充放電電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>なる条件でOCV (開回路電圧) が4.2Vになるまで充電した。

【0050】以上のようにして作製された電池について、複素インピーダンス測定を12時間毎に行い、求め

られるCole-Cole plotより正極表面における界面分極抵抗を見積もった。なお、複素インピーダンスの測定条件は以下の通りである。

【0051】測定使用機種: HP4192A Impedance Analyzer

温度: 常温 (23℃)

周波数範囲: 0.5Hz~1000Hz

印加バイアス電圧: 4.2V

最大電流: 10mA

10 測定間隔: 12時間毎

求められた界面分極抵抗の経時変化を図1に示す。なお、図1において、縦軸は、測定開始からt時間後の界面分極抵抗R<sub>t</sub>を、測定開始時の界面分極抵抗R<sub>t=0</sub>で規格化した値である。

【0052】図1からわかるように、Co, AlまたはMnの金属アルコキシドによって表面処理が施された複合酸化物粒子を正極に用いた実施例1~実施例3の電池は、未処理の複合酸化物粒子を正極に用いた比較例1の電池に比べて、正極表面における界面分極抵抗の経時的な増加が抑制されている。

【0053】このことから、Niを含有する複合酸化物粒子をCo, Al, Mnを含む化合物で処理することは、非水電解質二次電池において、当該複合酸化物粒子と電解液との間の界面分極抵抗が増大し難いものとする上で有効であることがわかった。

#### 【0054】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の正極活物質は、LiNi<sub>x</sub>MyO<sub>2</sub> (但し、MはAl, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Ti, Zn, P, Bから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、xは0<x≤1、yは0≤y<1である) で表される複合酸化物粒子の表面を、Co, Al, Mnの少なくともいずれか一種を含有する化合物によって被覆処理してなっているので、高容量、安価であるとともに界面分極抵抗の経時的な増加が少ない。したがって、このような正極活物質を用いることで、内部抵抗が小さく、充電エネルギーが効率良く使用される非水電解質二次電池が実現できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】正極表面における界面分極抵抗の経時変化を示す特性図である。

(6)

特開平9-55210

【図1】

